

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-246076

(P 2002-246076 A)

(43)公開日 平成14年 8月30日(2002.8.30)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H01M 14/00

H01M 14/00

P 5F051

H01L 31/04

H01L 31/04

Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-38565(P 2001-38565)

(22)出願日 平成13年 2月15日(2001.2.15)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

(72)発明者 吉武 務

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72)発明者 中村 新

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100065385

弁理士 山下 稔平

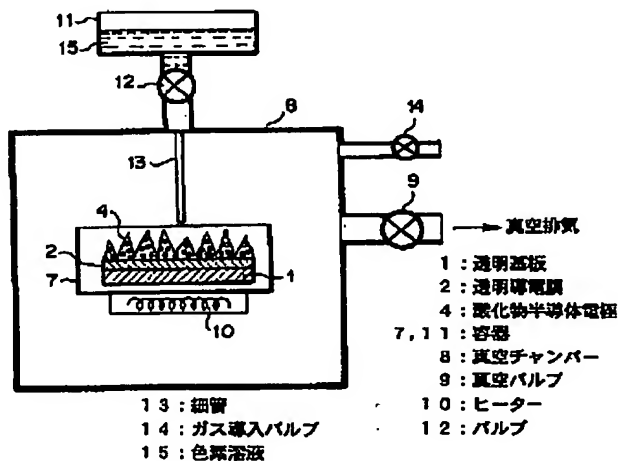
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 色素増感湿式太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 酸化物半導体電極表面の増感色素の吸着量を増加させることによって、光電変換効率の高い色素増感湿式太陽電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化物半導体電極 4 の表面に色素を吸着させる場合、透明基板 1 及び透明導電膜 2 上に形成された酸化物半導体電極 4 を容器 7 に入れて、真空チャンバー 8 中に設置する。真空チャンバー 8 内を真空排気した後、色素溶液 15 を容器 7 に流し込むと酸化物半導体電極 4 は色素溶液に浸されることになる。色素溶液に浸す前に酸化物半導体電極 4 を設置した容器 7 を一度真空排気することによって、酸化物半導体電極 4 の細孔の中に残っていた空気等の気体を効率よく除去させることができる。真空排気後に色素溶液に浸すことによって、この気体のぬけた部分にも色素溶液が容易に入っていくので、酸化物半導体電極 4 の細孔にも色素を吸着させることが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明導電体基板上に形成した酸化物半導体電極と、この酸化物半導体電極上に吸着された色素と、これらに対向して配置された対向電極と、この対向電極と前記色素を吸着された酸化物半導体電極との間に充填された電荷移動層とを有する色素増感湿式太陽電池の製造方法において、

前記透明導電体基板上に形成した酸化物半導体電極を容器内に設置して、その容器を真空排気した後に、前記色素を前記酸化物半導体電極に吸着させることを特徴とする色素増感湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 2】 前記酸化物半導体電極を容器内に設置して、その容器を真空排気する際に、真空排気後に酸化物半導体電極を加熱し、その後、前記色素を吸着させることを特徴とする請求項 1 記載の色素増感湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 3】 前記真空排気後に酸化物半導体電極を加熱する際に、前記酸化物半導体電極の加熱温度が 50～500℃であることを特徴とする請求項 2 記載の色素増感湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 4】 真空排気後に酸化物半導体電極を加熱した後、この酸化物半導体電極を 100℃以下の温度に冷却し、その後、前記色素を吸着させることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の色素増感湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 5】 前記酸化物半導体電極を容器内に設置して、その容器を真空排気した後に、前記酸化物半導体電極に色素を吸着させる際に、前記容器内を 1 気圧以上に加圧することを特徴とする請求項 1～4 記載の色素増感湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 6】 前記透明導電体基板の導電性層に、酸化スズ薄膜を用いることを特徴とする請求項 1～5 記載の色素増感湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 7】 前記酸化物半導体電極に、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) のいずれか、又は、これらの混合物を用いることを特徴とする請求項 1～5 記載の色素増感湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 8】 前記色素に、ルテニウム (Ru) 系錯体色素を用いることを特徴とする請求項 1～5 記載の色素増感湿式太陽電池の製造方法。

【請求項 9】 前記電荷移動層に、ヨウ素 ( $\text{I}^-/\text{I}^+$ ) イオンカップルを含むことを特徴とする請求項 1～5 記載の色素増感湿式太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する色素増感湿式太陽電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池（光電変換素子）にはいくつかの種類があるが、シリコン半導体や砒素化ガリウム半導体の接合を利用したダイオード型のものがほとんどである。これらの太陽電池は現状ではコストが高いため、家庭用電力等に広く普及するためのネックとなっている。1991年にグレッツェルらが発明した色素増感型湿式太陽電池(Nature vol.353(1991) p.737)は、シリコン半導体の太陽電池とは異なる光電変換メカニズムによって動作し、光電変換効率も 10%程度と比較的高いことから、将来シリコン系太陽電池に置き換えられる可能性のある素子として非常に期待されている。

【0003】図 2 に色素増感型太陽電池の基本構造を示す。この太陽電池は、透明基板 1 上に形成された透明導電膜 2 からなる電極と、白金等が蒸着された対向電極 3 との二つの電極を張り合わせた構成である。透明導電膜 2 上には酸化物半導体電極 4 が形成され、さらにこの酸化物半導体電極 4 の表面には色素 5 が吸着されている。そして、この二つの電極の間には酸化還元対を有する電解質溶液 6 が充填されている。色素 5 としてはルテニウム (Ru) 錯体などの太陽光を効率的に吸収できる増感色素が用いられる。この太陽電池に光が照射されると増感色素 5 が励起され、電子が酸化物半導体電極 4 に注入されて電流を発生することができる。なお、電子の授受のために必要とされる電解質 6 には一般的にはヨウ素系電解質が用いられる。

【0004】このような原理の色素増感型湿式太陽電池はグレッツェルらの発明以前からも盛んに研究されていた。しかし、一般的に光電変換効率が 1%以下と低いものであった。これは、増感色素 5 の部分での光の補足確率が低いことが原因であった。このため、上記の太陽電池は実用化の可能性が低い技術であると考えられていた。

【0005】一方、グレッツェルらは酸化物半導体電極 4 を多孔質化して表面積を大きくした酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 電極を用いた。これによって、酸化物半導体電極 4 の表面に吸着された色素の量が多くなるので、増感色素 5 での光の補足確率を高くすることが可能となった。このような改良を行うことによって、図 2 の構造の太陽電池で 10%程度の光電変換効率が実現されている。

【0006】上述の図 2 の構造の太陽電池は、酸化物半導体電極 4 の表面に吸着する増感色素 5 の量を増やすほど色素での光の補足量が増えるので高い光電変換効率を得ることができる。酸化物半導体電極 4 を多孔質化するのは、電極の表面積が大きくなり、吸着色素量を増やすことができるためである。通常、酸化物半導体電極 4 は 50 nm 以下の微細な粒径の薄膜になっており、また、電極中には直径数 10 nm を分布の中心とする多くの細孔が存在する構造になっている。そして、比表面積は 1

000倍以上の高い値になることが報告されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の色素増感湿式太陽電池において、さらに光電変換効率を向上させるためには、増感色素の吸着量をさらに増やすことが必要になってくる。このための一つの方法として、酸化物半導体電極の結晶粒径をさらに小さくする方法がある。しかしながら、この場合には細孔の孔径が小さくなりすぎて、増感色素が細孔の奥部まで入りにくくなってしまいう傾向がある。このため、色素の吸着量にあるレベル以上に増加させることが難しくなり、光電変換効率が向上しないか、又は、低下するという問題がある。

【0008】また、上記のごとく数10nm程度の粒径で比表面積が1000を越える場合でも、増感色素の吸着方法によっては吸着した色素の量を増加させられる可能性がある。グレッツェルらの方法に代表されるように通常の色素の吸着方法は、色素のアルコール溶液中に単純に酸化物半導体電極を長時間浸すというものが一般的であった。しかしながら、このような方法では細孔の奥部に残っている空気が抜けないうために、このような部分に増感色素を吸着させることができない。このため、せっかくの大きな比表面積を有効に活用して、増感色素の吸着量を増やすことができないという問題点があった。

【0009】そこで、本発明はこのような問題点を改善するためになされたものであり、酸化物半導体電極表面の増感色素の吸着量を増加させることによって、光電変換効率の高い色素増感湿式太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するため、本発明は、透明導電体基板上に形成した酸化物半導体電極と、この酸化物半導体電極上に吸着された色素と、これらに対向して配置された対向電極と、この対向電極と前記色素を吸着された酸化物半導体電極との間に充填された電荷移動層とを有する色素増感湿式太陽電池の製造方法において、前記透明導電体基板上に形成した酸化物半導体電極を容器内に設置して、その容器を真空排気した後に、前記色素を前記酸化物半導体電極に吸着させることを特徴とする。

【0011】以上の工程によって、酸化物半導体電極の細孔の中に残っていた空気等の気体を効率よく除去させることができ、真空排気後に色素溶液に浸すことにより、この気体のぬけた部分にも色素溶液が比較的容易に入っていくので、酸化物半導体電極の細孔にも色素を吸着させることが可能となる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明の実施の形態の色素増感湿式太陽電池の製造方法を示す概略図である。

【0013】本発明においては、透明基板1上に形成された透明導電膜2からなる電極上に酸化物半導体電極4が形成され、この酸化物半導体電極4の表面に色素が吸着される。透明基板1には、太陽光、特に、波長400～800nm程度の可視光を透過する材質のものが用いられる。透明基板1の厚さは0.2～1mm程度のものが有効であるが、これ以外のものであってもよい。透明導電膜2には可視光透過率が高く、かつ、シート抵抗の小さいものが望ましい。酸化物半導体電極4には多孔質で表面積の大きなものが用いられる。この場合、1000以上の高い比表面積を有していることが望ましい。

【0014】この酸化物半導体電極4の表面に色素を吸着させる場合、透明基板1及び透明導電膜2上に形成された酸化物半導体電極4を容器7に入れて、真空チャンバー8中に設置する。真空チャンバー8内を真空排気した後に、色素溶液15を容器7に流し込むと酸化物半導体電極4は色素溶液に浸されることになる。この場合、色素溶液に浸す前に酸化物半導体電極4を設置した容器7を一度真空排気することによって、酸化物半導体電極4の細孔の中に残っていた空気等の気体を効率よく除去させることができる。そして、真空排気後に色素溶液に浸すことによって、この気体のぬけた部分にも色素溶液が比較的容易に入っていくので、酸化物半導体電極4の細孔、例えば直径10nm以下のような細かい細孔にも色素を吸着させることが可能となる。

【0015】一方、従来技術のように真空排気を行うことなく酸化物半導体電極4を色素溶液に浸す場合には、細孔の奥部や吸着し易い部分に残った気体は非常に抜けにくいので、この部分には色素溶液が入らず、色素を吸着させることができない。これは、細いガラス管を水中に浸したときに、ガラス管の奥部に残った空気が非常に抜けにくいことを考えれば容易に想像がつくことである。このため、従来技術の色素吸着法ではせっかく酸化物半導体電極4を多孔質化して比表面積を大きくしても、その大きな表面積を有効に利用していなかった。

【0016】次に、酸化物半導体電極4を容器7に入れて色素を吸着させる場合、真空チャンバー8内を真空排気し、その状態で、酸化物半導体電極4を加熱用ヒーター10で加熱することによって色素の吸着量をさらに増加させることができる。これは、真空中で酸化物半導体電極4を加熱することによって、酸化物半導体電極4の表面に吸着されていた水分などが離脱するからである。酸化物半導体電極4の表面に水分等が吸着されているとその部分には色素が吸着しにくいので、過熱による水分の除去によって電極表面での色素の吸着量を増加させることができる。

【0017】さらに、通常、酸化物半導体電極4の細孔には上記の真空排気だけでは抜けきれない気体が残存している。真空中での加熱プロセスによって、この気体も酸化物半導体電極4から離脱させることができ、それに

対応して、色素の吸着量を増やすことができる。その際、酸化物半導体電極4を加熱する温度は50~500℃の範囲であることが望ましい。50℃よりも低い場合は水分等の蒸気圧が低くほとんど加熱効果がないし、また、加熱温度を500℃よりも高くすると酸化物半導体電極4に欠陥などが発生して特性が低下するためである。

【0018】次に、上記の真空中での酸化物半導体電極4の加熱後に色素溶液15を真空チャンバー8中に注入して色素を吸着させる場合には、この酸化物半導体電極4を100℃以下の温度に冷却した後に行うことが望ましい。これは、色素溶液15の溶媒がエチルアルコール等の有機溶媒であるため、高温では蒸発してしまうためである。

【0019】さらに、この酸化物半導体電極4を色素溶液に浸して色素を吸着させる際には、真空チャンバー8内を1気圧以上に加圧することによって色素の吸着量をさらに増加させることができる。上記の真空排気及び真空中での加熱のプロセスによって酸化物半導体電極4中の気体成分を有効に離脱させることができるが、さらに、色素吸着時に加圧プロセスを加えることによって1気圧では入りきれなかったような微細な細孔の奥部まで色素溶液を侵入させ、吸着させることが可能となるからである。

【0020】本発明において、用いる透明導電膜2には可視光透過率が高く、かつ、表面抵抗の低いものが望ましい。可視光透過率は波長500~1000nmの範囲で50%以上が望ましく、80%以上あればさらに好ましい。また、表面抵抗の範囲は50Ω/cm以下が望ましいが、10Ω/cm以下と低ければより好ましい。したがって、透明導電膜としては透明導電性金属酸化物であるインジウムスズ複合酸化物(ITO)やフッ素ドープした酸化スズ等があげられる。本発明の色素増感湿式太陽電池の場合には、製造時のプロセス温度が400~500℃になることから、透明導電膜としては上記のうち耐熱性に優れたフッ素ドープ酸化スズ膜のほうが望ましい。

【0021】酸化物半導体電極4は、この電極表面に吸着した色素5で光照射により発生した電子を受け取り、これを透明導電膜2に伝達する役割を担う。このための望ましい酸化物としては、3eV程度のエネルギーギャップをもつ酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)、酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のいずれか、又は、これらの混合物である。本発明に用いる半導体は微粒子であり、粒径は5~100nm程度のものである。また、酸化物半導体電極4の厚さは1~15μm程度であり、比表面積は100以上、好ましくは1000以上のものが用いられる。色素5は可視光領域に広い吸収を持つものが好ましく、ルテニウム(Ru)系錯体色素を用いる。吸着

する色素は1種類でもよいし、また、2種類以上の混合物でもよい。また、電荷移動層(電解質溶液)6は電子を放出して酸化され、電子を得て還元される反応を迅速に行う複数の酸化状態のイオンカップルから構成され、望ましくはヨウ素系(I<sup>-</sup>/I<sup>+</sup>)イオンカップルを含む電解質を用いる。

【0022】

【実施例】以下に本発明の色素増感湿式太陽電池の製造方法について、実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0023】[実施例1] まず、酸化物半導体電極を次のような順序で作製した。15mm×15mmで厚さが1mmの透明ガラス基板1上に透明導電膜2としてフッ素ドープ酸化スズ膜を化学気相成長法によって形成した。透明ガラス基板は400~1000nmの波長の光を90%以上透過できるものを使用した。透明導電膜の厚さは400nm程度とした。透明導電膜の表面抵抗は10Ω/cm<sup>2</sup>であり、また、波長550nmでの可視光透過率は80%以上であった。この透明導電膜2上に酸化物半導体電極4を形成した。酸化物半導体電極には酸化チタンTiO<sub>2</sub>を用いた。

【0024】TiO<sub>2</sub>膜の作製は、次のとおりである。まず、Tiイソプロポキシドを室温で硝酸水溶液中に攪拌しながら滴下して加水分解し、80℃に加熱して8時間程度激しく攪拌することによってゾル溶液を得る。次に、チタン製オートクレーブにて250℃で12時間熟成することによって粒径10~20nm程度のTiO<sub>2</sub>微粒子からなるコロイド溶液を作製した。このコロイド溶液を超音波ホーンで再分散処理後、ロータリエバポレータで濃縮した。次に、分子量の大きなポリエチレングリコールを30%程度添加して最終的なTiO<sub>2</sub>ペーストを作製した。ポリエチレングリコールの添加は、薄膜形成後のクラックの防止や焼成後にポリエチレングリコールが燃えて離脱することによって多孔質なTiO<sub>2</sub>薄膜を作製するのに有効なためである。次にドクターブレード法によって、上記の透明導電膜上にTiO<sub>2</sub>ペーストを厚さ100μm程度塗布した。この膜を室温、空气中で10分間乾燥した後、450℃で30分間焼成し、室温までゆっくりと冷却した。次に、このTiO<sub>2</sub>薄膜を氷水中に溶かしたTiCl<sub>3</sub>水溶液に浸して一晩放置した後、再び450℃で30分間焼成した。

【0025】焼成後の膜厚は10μm程度であり、また、走査型電子顕微鏡によって表面を観察したところ、粒径10~20nm程度のTiO<sub>2</sub>微結晶で構成されており、非常に多孔質な薄膜になっているのが確認された。比表面積測定装置によって、このTiO<sub>2</sub>薄膜の面積に対する表面積、すなわち比表面積を測定したところ1000程度の高い値が観察された。また、X線回折測定装置によってTiO<sub>2</sub>薄膜の構造を調べたところ、アナターゼの結晶構造を有する薄膜であることが確認され

た。

【0026】次に、このTiO<sub>2</sub>薄膜表面への色素の吸着を以下のようにして行った。まず上記の方法で得られたTiO<sub>2</sub>薄膜を容器7に入れ、次に、この容器7を真空チャンバー8中に設置した。真空バルブ9を開くことによって真空チャンバー8内を真空排気し、500Pa以下の真空度に1時間以上保持した。この段階で真空チャンバー8中に置かれたTiO<sub>2</sub>薄膜の細孔などに入っている気体成分が離脱していくことになる。色素溶液15は容器11中に入れる。色素には波長550nm付近に広い吸収をもつRuビビリジン錯体色素やRuタービリジン錯体色素を用いた。これらの色素を $2 \times 10^{-4}$  mol/L程度の濃度で無水エタノール中に溶かして色素溶液とした。この状態で真空バルブ9を閉じて、バルブ12を開くことにより、色素溶液15が細管13を通して容器7の中に注入され、TiO<sub>2</sub>薄膜が色素溶液に浸される。この状態で一晚保管した。なお、従来技術との比較のために上記のプロセスを用いずに、大気中でTiO<sub>2</sub>薄膜を色素溶液に一晚浸した電極も作製した。

【0027】色素の吸着が終了したところで、TiO<sub>2</sub>薄膜を真空チャンバー8から取り出した。そして、アセトニトリルでリンスして余分の色素を除去した後、空气中で乾燥させた。この電極に電荷移動層6としてヨウ素系電解質を一滴垂らした。ヨウ素系電解質としては、イオンカップル(I<sup>-</sup>/I<sup>+</sup>)としてヨウ素とヨウ化カリウムを、また、溶媒にはアセトニトリルと炭酸エチレンの混合溶液を用いた。なお、イオンカップル及び溶媒については、他の組み合わせを用いても問題はない。

【0028】次に、このように作製した電極を対向電極3と、図2に示すように張り合わせ、端部を樹脂で封止して太陽電池構造を完成させた。対向電極3にはガラス基板上に白金を100nm程度蒸着したものを用いた。なお、大気中でTiO<sub>2</sub>薄膜を色素吸着させた従来方法の電極についても同様にして太陽電池を作製した。

【0029】この太陽電池にソーラーシミュレータでAM(Air Mass)1.5条件下の100mW/cm<sup>2</sup>の強度の光を照射して、発生した電気を電流電圧測定装置で測定し、光電変換特性を評価した。まず、大気中でTiO<sub>2</sub>薄膜を色素吸着させた従来方法の電極からなる太陽電池の場合には光電変換効率は8.1%程度であった。一方、本発明による真空中でTiO<sub>2</sub>薄膜に色素吸着させた電極を用いた太陽電池の場合には10.3%の光電変換効率が得られ、色素増感湿式太陽電池の製造方法として有効であることがわかった。

【0030】【実施例2】酸化物半導体電極は、厚さ10μm程度のTiO<sub>2</sub>薄膜を、実施例1と同様にしてフッ素ドープ酸化スズ膜上に作製した。このTiO<sub>2</sub>薄膜を容器7に入れ、さらに、真空チャンバー8中に設置した。真空バルブ9を開くことによって真空チャンバー8内を100Pa以下に真空排気した。

【0031】次に、ヒーター10に通電することにより、TiO<sub>2</sub>薄膜の温度を120℃に昇温し、この状態で1時間以上保持した。この場合の真空度、保持温度、及び、保持時間などの条件はこの場合の値に限ったものではない。この段階で、TiO<sub>2</sub>薄膜の細孔や表面などに吸着された水分や気体成分が非常に効率的に離脱する。

【0032】一定時間経過した後、ヒーターをオフにしてTiO<sub>2</sub>薄膜の温度を下げた。80℃程度の温度になった段階で、真空バルブ9を閉じ、バルブ12を開くことによって容器11中の色素溶液15を容器7の中にTiO<sub>2</sub>薄膜が完全に浸るまで注入し、TiO<sub>2</sub>薄膜にRuビビリジン錯体色素を一晩吸着させた。

【0033】色素の吸着が終了したところで、実施例1の場合と同様に、TiO<sub>2</sub>薄膜を真空チャンバー8から取り出した。そして、アセトニトリルでリンスして余分の色素を除去した後、空气中で乾燥させた。この電極に電荷移動層6としてヨウ素系電解質を一滴垂らした。そして、この電極を対向電極3と図2に示すように張り合わせ、端部を樹脂で封止して太陽電池構造を完成させた。

【0034】この太陽電池にソーラーシミュレータでAM1.5条件下の100mW/cm<sup>2</sup>の強度の光を照射して、光電変換特性を評価した。その結果、10.8%の光電変換効率が得られ、色素増感湿式太陽電池の特性をさらに向上できることがわかった。

【0035】【実施例3】酸化物半導体電極は、厚さ9μm程度のTiO<sub>2</sub>薄膜を、実施例1と同様にしてフッ素ドープ酸化スズ膜上に作製した。このTiO<sub>2</sub>薄膜を容器7に入れ、さらに、真空チャンバー8中に設置した。真空バルブ9を開くことによって真空チャンバー8内を50Pa以下に真空排気した。

【0036】次に、ヒーター10に通電することにより、TiO<sub>2</sub>薄膜の温度を150℃に昇温し、この状態で5時間保持した。この場合の真空度、保持温度、及び、保持時間などの条件はこの場合の値に限ったものではない。この段階で、TiO<sub>2</sub>薄膜の細孔や表面などに吸着された水分や気体成分が非常に効率的に離脱する。

【0037】次に、ヒーターをオフにしてTiO<sub>2</sub>薄膜の温度を70℃程度に下げて、真空バルブ9を閉じ、バルブ12を開くことによって容器11中の色素溶液15を容器7の中にTiO<sub>2</sub>薄膜が完全に浸るまで注入した。この段階で、ガス導入バルブ14を開いて、真空チャンバー8中に乾燥した空気を導入し、チャンバー内の圧力を10気圧にし、TiO<sub>2</sub>薄膜に加圧下でRuビビリジン錯体色素を一晩吸着させた。これによって、色素溶液は通常の吸着方法では入りきれない細孔の内部まで吸着させることが可能となる。なお、この場合導入するガスの種類は窒素ガス等他のガスでもさしつかえない。

【0038】色素の吸着が終了したところで、実施例1

の場合と同様に、 $TiO_2$  薄膜を真空チャンバー 8 から取り出した。そして、アセトニトリルでリンスして余分の色素を除去した後、空气中で乾燥させた。この電極に電荷移動層 6 としてヨウ素系電解質を一滴垂らした。そして、この電極を対向電極 3 と図 2 に示すように張り合わせ、端部を樹脂で封止して太陽電池構造を完成させた。

【0039】この太陽電池にソーラーシミュレータで AM1.5 条件下の  $100\text{ mW}/\text{cm}^2$  の強度の光を照射して、光電変換特性を評価したところ、11.2%の光電変換効率を得られ、色素増感湿式太陽電池の特性をさらに向上できることがわかった。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による色素増感湿式太陽電池の製造方法は、酸化物半導体電極の表面に色素を吸着させる際に、酸化物半導体電極を設置した容器を一度真空排気した後に色素を吸着させることによって、色素吸着量を増加させることができるので、色素増感型太陽電池の光電変換効率を向上させることが可能となる。

【0041】なお、本発明が上記各実施例に限定されず、本発明の技術思想の範囲内において、各実施例は適

宜変更され得ることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

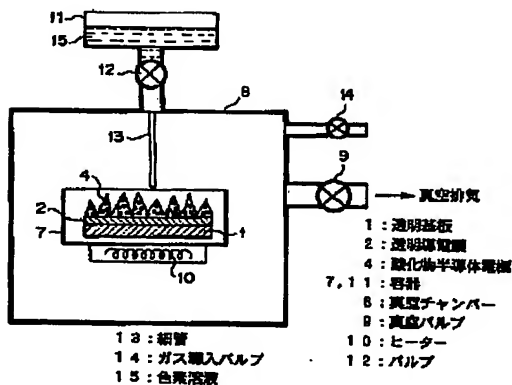
【図 1】本発明の光電変換素子の製造方法を示す概略図。

【図 2】色素増感湿式太陽電池の基本構造を示す断面図。

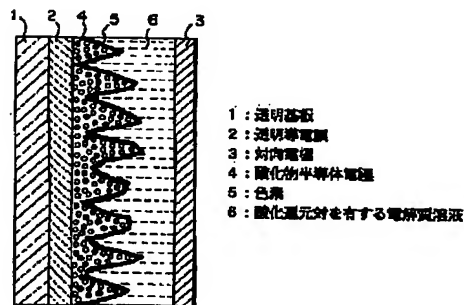
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明導電膜
- 3 対向電極
- 4 酸化物半導体電極
- 5 色素
- 6 酸化還元対を有する電解質溶液
- 7 容器
- 8 真空チャンバー
- 9 真空バルブ
- 10 ヒーター
- 11 容器
- 12 バルブ
- 13 細管
- 14 ガス導入バルブ
- 15 色素溶液

【図 1】



【図 2】



- 1 : 透明基板
- 2 : 透明導電膜
- 3 : 対向電極
- 4 : 酸化物半導体電極
- 5 : 色素
- 6 : 酸化還元対を有する電解質溶液

フロントページの続き

(72)発明者 黒島 貞則  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14 AA20 CB13 CB24 CB29  
CB30 FA03 FA06  
5H032 AA06 AS16 EE16 EE17